

УДК 691.215.1:691.5:661.25

Д. М. КУЗЬМЕНКОВ<sup>1</sup>, А. А. САКОВИЧ<sup>2</sup>

## ПОЛУЧЕНИЕ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ И ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЕГО В $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

<sup>1</sup>НИИ строительных материалов, Минск

<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 11.03.2014)

В Республике Беларусь из-за отсутствия природного гипса строительный гипс и высокопрочное гипсовое вяжущее производятся из импортного сырья, что сдерживает объемы их выпуска, хотя благодаря малой энергоемкости производства они являются весьма перспективными минеральными вяжущими. Вовлечение в качестве сырья накопившегося в отвалах ОАО «Гомельский химзавод» фосфогипса в настоящее время по экономическим соображениям не представляется возможным. Из-за проблем с сырьем в республике отсутствует также производство медицинского гипса, потребность в котором также покрывается за счет импорта.

Выходом из сложившейся ситуации может и должно быть вовлечение отечественных сырьевых материалов для организации производства высококачественных гипсовых вяжущих. Таким сырьем может служить доломит месторождения «Руба» (Витебский район), на базе которого работает ОАО «Доломит», производящий в основном доломитовую муку – продукт с низкой добавленной стоимостью. Вторым сырьевым компонентом будет серная кислота, производимая в стране на ОАО «Гомельский химический завод», ОАО «Нафтан», ОАО «ГродноАзот». Перспективность такого подхода обусловлена тем, что наряду с получением из указанного сырья синтетического двуводного гипса, предназначенного для последующей переработки в гипсовые вяжущие, будет получаться в качестве побочного товарного продукта сульфат магния, стоимость которого в настоящее время превышает стоимость гипсовых вяжущих в ~3 раза. Такая безотходная технология является составной частью разработанного на кафедре химической технологии вяжущих материалов БГТУ комплексной переработки доломита на минеральные вяжущие и технические продукты.

В работе применяли доломит в виде доломитовой муки по ГОСТу 14050-93 состава (мас.%):  $\text{SiO}_2$  – 1,32,  $\text{CaO}$  – 30,28,  $\text{MgO}$  – 19,7,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0,85,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,64, п.п.п. – 46,07, примеси – 1,32. Для разложения доломита использовали техническую серную кислоту по ГОСТу 2184-77.

Получение синтетического гипса проводили осаждением его путем смешения серной кислоты и доломитовой суспензии в реакторе с мешалкой лопастного типа, с частотой вращения 140 об/мин. Доломит в реактор подавали в виде суспензии ( $\text{Ж} : \text{Т} = 3$ ), для приготовления которой используются промывные воды, образующиеся при промывке осадка  $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  после отделения его на фильтре. Серную кислоту подавали в реактор в виде купоросного масла, которая после смешения с доломитовой водной суспензией разбавлялась до 23%-ной концентрации. Такая концентрация обеспечивала практически полное разложение доломита по реакции:



Полноту реакции осаждения контролировали по изменению водородного показателя реакционной смеси. За счет экзотермии реакции температуру в реакторе поддерживали на уровне 65–75 °С.

При разработке режима синтеза  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  изменяли следующие технологические параметры: порядок сливания реагентов – доломитовой суспензии и серной кислоты, концентрации этих реагентов, скорость их смешивания и интенсивность перемешивания суспензии, температура синтеза. Варьируя порядком сливания реагентов, концентрацией серной кислоты и временем синтеза были установлены параметры процесса, обеспечивающие высокую степень разложения доломита, а следовательно, высокий выход  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [1].

Превращение двуводного гипса в высокопрочное гипсовое вяжущее, состоящее преимущественно из  $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , вели путем перекристаллизации первого в растворе сульфата магния. Для этих целей перед перекристаллизацией в реакционную смесь вводили затравочные кристаллы порошкообразного  $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  в количестве 1,5–5 мас.%. Одновременно с этим варьировали концентрацию раствора сульфата магния в пределах 10–25 мас.%. Этот процесс вели в том же реакторе, в котором осуществлялся и синтез  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , поднимая температуру за счет внешнего подвода теплоты до 100–105 °С.

За функцию оптимизации на данном этапе исследований принимали прочностные характеристики получаемого гипсового вяжущего (табл. 1). Из таблицы видно, что наибольшая прочность гипсового вяжущего достигается при концентрации раствора сульфата магния 25 мас.% и количестве затравочных кристаллов – 5 мас.%.

Т а б л и ц а 1. Влияние концентрации сульфата магния и количества затравочных кристаллов на прочность гипсового вяжущего

Концентрация раствора сульфата магния, мас.%	Водотвердое отношение	Предел прочности при сжатии вяжущего (МПа), при дозировке затравки $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , мас.%			
		0	1,5	3	5
10	0,53	4,4	5,8	6,2	7,7
15	0,52	5,3	7,7	8,8	10,5
20	0,50	6,8	7,4	9,0	10,9
25	0,50	7,1	7,9	9,3	11,3

Дальнейший подбор оптимальных параметров процесса получения высокопрочного гипсового вяжущего вели в маточном растворе сульфата магния 25%-ной концентрации, который образуется в результате сернокислотного разложения доломитовой муки, варьируя временем перекристаллизации (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Зависимость прочности гипсового вяжущего от времени перекристаллизации синтетического гипса

Время перекристаллизации, мин	Предел прочности при сжатии вяжущего (МПа), при дозировке затравки $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , мас.%			
	0	1,5	3	5
15	5,3	5,9	6,1	6,4
30	6,8	8,3	9,2	9,8
45	7,0	8,1	9,5	10,7
60	7,2	8,2	9,6	11,9

На заключительном этапе исследования было изучено влияние остатков маточника на кристаллах  $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  на прочностные свойства гипсового вяжущего. Иными словами, устанавливалась кратность промывки водой кека  $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  после отделения его от маточника (рис. 1).

Из полученных данных видно, что наибольшая прочность достигается при двукратной промывке кека гипсового вяжущего, что связано с вымыванием из гипса основного количества примесей и сульфата магния, которые вызывают снижение прочности.

На основании проведенных исследований установлены оптимальные параметры процесса получения высококачественного гипсового вяжущего, свойства которого приведены в табл. 3.

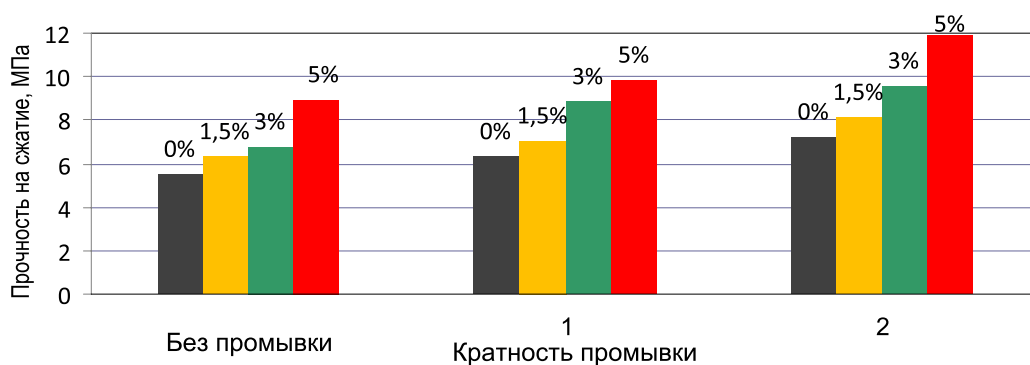


Рис. 1. Прочность гипсового вяжущего в зависимости от кратности его промывки

Т а б л и ц а 3. Оптимальные параметры получения медицинского гипса

Название параметра	Оптимальное значение
Количество затравочных кристаллов, %	5
Кратность промывки кека	2
Время перекристаллизации, мин	60
Концентрация раствора сульфата магния, мас.%	25

Рентгенографическое исследование (дифрактометр «D8 Advance» фирмы «Bruker») полученного гипсового вяжущего показало, что в его составе присутствует преимущественно  $\alpha$ -CaSO<sub>4</sub>·0,5H<sub>2</sub>O, которому соответствуют рефлексы ( $d=0,8498$ ;  $0,7531$ ;  $0,6061$ ;  $0,5697$ ;  $0,5291$ ;  $0,4739$ ;  $0,4354$ ;  $0,4308$ ;  $0,4088$ ;  $0,3945$ ;  $0,3707$ ;  $0,3517$ ;  $0,3483$  нм). Помимо основного вещества, в вяжущем регистрируются линии реликтового доломита, примесного кварца, а также неразложившегося двуводного гипса. С этим согласуются данные электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп S-806 (Hitachi)) и элементного анализа кристаллического продукта (рис. 2). Элементный анализ кристаллов полностью подтверждает соответствие их  $\alpha$ -CaSO<sub>4</sub>·0,5H<sub>2</sub>O, а наличие лишь следов вышеуказанных примесей свидетельствует о достаточно высокой чистоте целевого продукта.

О высоком качестве полученного гипсового вяжущего свидетельствуют данные табл. 4, в которой приведены для сравнения свойства медицинского и строительного гипсов.



Рис. 2. Микрофотография кристаллов высокопрочного гипса

Т а б л и ц а 4. Сравнительная характеристика свойств полученного гипсового вяжущего со стандартом

Наименование показателя	Строительный гипс (ГОСТ 125-79)	Медицинский гипс (ГОСТ 125-79)	Полученное гипсовое вяжущее
Марка вяжущего	Г2-Г7	Г2-Г13	Г8-Г10
Тонкость помола (остаток на сите с размерами ячеек в свету 0,2 мм), %, не более	23	14	8
Сроки схватывания, мин начало, не ранее конец, не позднее	2 15	2 15	2 10
Показатель pH водной суспензии	–	6,5–7,5	6–6,5

Из табл. 4 видно, что полученное гипсовое вяжущее полностью соответствует свойствам действующего стандарта и может быть успешно использовано в составе сухих строительных смесей, в качестве медицинского гипса, для изготовления гипсовых форм и других целей.

### Литература

1. Сакович А. А., Кузьменков Д. М. // Материалы Междунар. науч.-техн. конф. «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии». г. Минск, БГТУ, 24–26 ноября 2010 г. Минск: БГТУ, 2011.

*D. M. KUZ'MENKOV, A. A. SAKOVICH*

### PREPARATION OF $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ AND ITS RECRYSTALLIZATION INTO $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

### Summary

Synthetic calcium sulphate dihydrate has been prepared by sulfuric acid decomposition of dolomite powder. Parameters of process (order of mixing  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{MgSO}_4$  water suspension,  $\text{MgSO}_4$  concentration, time of recrystallization, quantity of seed crystals, etc) affecting properties of high-strength gypseous binder have been determined. It has been shown that the product contains mainly  $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  and its properties meet the requirements of functional standard.